

AD
**JP7233443A2: FE-NI AND FE-NI-CO
ALLOY THIN SHEET FOR COLOR
PICTURE TUBE EXCELLENT IN
BLACKENING TREATABILITY**

[View Images \(1 pages\)](#) | [View INPADOC only](#)

Country: JP Japan

Kind:

Inventor(s): INOUE TADASHI
TSURU KIYOSHI
YAMAUCHI KATSUHISA
YAMADA MAKOTO
WAKASA HIROSHI

Applicant(s): NKK CORP
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Issued/Filed Dates: Sept. 5, 1995 / Feb. 21, 1994

Application Number: JP1994000022840

IPC Class: C22C 38/00; C22C 38/08; H01J 29/07;

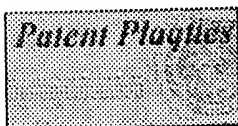
Abstract: **Purpose:** To produce an Fe-Ni alloy thin sheet for a color picture tube excellent in blackening treatability, in an Fe-Ni alloy strip having a sheet thickness equal to that of a flat mask for producing a shadow mask, by prescribing the contents of Ni and Sn and the surface roughness.

Constitution: In an Fe-Ni alloy strip having a compsn. contg., by weight, 30 to 45% Ni, and in which the content of Sn as impurities is regulated to ?0.10% and having a sheet thickness substantially equal to that of a flat mask or an aperture grill used for producing a shadow mask, its surface roughness is prescribed in such a manner that the center line average roughness (Ra) is regulated to 0.3 to 0.9µm, the average distance (Sm) of the ruggedness of a cross-sectional curve to 40 to 240µm, skewness (Rsk) which is the bias index in the height direction of a roughness curve to -50 to +1.3 and the center line valley depth (Rv) of the roughness curve to 0.7 to 3.0µm. Thus, the alloy thin sheet for a color picture tube excellent in blacking treatability and capable of forming a blackened film in a short time can be obtd.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

Other Abstract Info: CHEMABS 124(04)034376W CAN124(04)034376W

Foreign References: (No patents reference this one)



INPADOC
Record



**JP7233443A2: FE-NI AND FE-NI-CO
ALLOY THIN SHEET FOR COLOR
PICTURE TUBE EXCELLENT IN
BLACKENING TREATABILITY**

[View Images \(1 pages\)](#) | [View Full Record](#)

Country: JP Japan
Kind: A2 Document Laid Open to Public Inspection
Inventor(s): INOUE TADASHI
TSURU KIYOSHI
YAMAUCHI KATSUHISA
YAMADA MAKOTO
WAKASA HIROSHI
Applicant(s): NKK CORP
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)
Issued/Filed Dates: Sept. 5, 1995 / Feb. 21, 1994
Application Number: JP1994000022840
IPC Class: C22C 38/00; C22C 38/08; H01J 29/07;
ECLA Code: none
Priority Number(s): Feb. 21, 1994 JP1994000022840
Other Abstract Info: CHEMABS 124(04)034376W CAN124(04)034376W
Foreign References: (No patents reference this one)

nn

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233443

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z			
38/08				
H 0 1 J 29/07	Z			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-22840

(22) 出願日 平成6年(1994)2月21日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 井上 正

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 鶴 清

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(72) 発明者 山内 克久

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

(74) 代理人 弁理士 細江 利昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni系および
○系合金薄板

Fe-Ni-C

(57) 【要約】

【目的】 黒化処理性に優れ、カラーブラウン管に使用するに好ましいシャドウマはFe-Ni-Co系合金薄板を提供する。

【構成】 Ni : 30~45wt%またはNi : 27~33wt%とCo : 3~8wt %を含有し、不純物としてのSn含有量を0.10wt.%以下に抑えたFe-Ni系またはFe-Ni-Co系合金であり、中心線平均粗さ(Ra)が0.3~0.9 μm、断面曲線凹凸平均間隔(Sm)が40~240 μm、粗さ曲線高さ方向の偏り指標スキューネス(Rsk)が-0.5 ~ +1.3、粗さ曲線中心線谷深さ(Rv)が0.7 ~ 3.0 μmと規定したもの。また粗さ曲線の高さ方向の指標クルトシス(Rkr)、ならびに光沢度についても規定している。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ni: 30~45wt.%を含有するFe-Ni 系合金であって、不純物としてのSn含有量を0.10wt.%以下とし、かつその合金帯における板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含むシャドウマスクの製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面粗度における、中心線平均粗さ(Ra)が、0.3~0.9 μm、断面曲線凹凸の平均間隔(Sm)が、40~240 μm、粗さ曲線の高さ方向における片寄り指標であるスキューネス(Rsk)が、-0.5~+1.3、粗さ曲線の中心線谷深さ(Rv)が0.7~3.0 μmであることを特徴とする黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni 系合金薄板。

【請求項2】 Ni: 27~33wt.%およびCo: 3~8wt.%を含有するFe-Ni-Co系合金であって、不純物としてのSn含有量を0.10wt.%以下とし、かつその合金帯における板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含むシャドウマスクの製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面粗度における、中心線平均粗さ(Ra)が、0.3~0.9 μm、断面曲線凹凸の平均間隔(Sm)が、40~240 μm、粗さ曲線の高さ方向における片寄り指標であるスキューネス(Rsk)が、-0.5~+1.3、

粗さ曲線の中心線谷深さ(Rv)が0.7~3.0 μmであることを特徴とする黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni-Co系合金薄板。

【請求項3】 Ni: 30~45wt.%を含有するFe-Ni 系合金であって、不純物としてのSn含有量を0.10wt.%以下とし、かつその合金帯の板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含む黒化処理性に優れたカラー受像管の製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面粗度における、中心線平均粗さ(Ra)が、0.3~0.9 μm、断面曲線凹凸の平均間隔(Sm)が、40~240 μm、粗さ曲線の高さ方向における片よりの指標であるクルトシス(Rkr)が2.0~8.0、粗さ曲線の中心線谷深さ(Rv)が0.7~3.0 μmであることを特徴とする黒化処理性に優れた黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni 系合金薄板。

【請求項4】 Ni: 27~33wt.%およびCo: 3~8wt.%を含有するFe-Ni-Co系合金であって、不純物としてのSn含有量を0.10wt.%以下とし、かつその合金帯の板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含む黒化処理性に優れたカラー受像管の製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理す

2

る工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面粗度における、中心線平均粗さ(Ra)が、0.3~0.9 μm、断面曲線凹凸の平均間隔(Sm)が、40~240 μm、粗さ曲線の高さ方向における片よりの指標であるクルトシス(Rkr)が2.0~8.0、粗さ曲線の中心線谷深さ(Rv)が0.7~3.0 μm

であることを特徴とする黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni-Co系合金薄板。

10 【請求項5】 Ni: 30~45wt.%を含有するFe-Ni 系合金であって、不純物としてのSn含有量を0.10wt.%以下とし、かつ、その合金帯の板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する黒化処理性に優れたカラー受像管の製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面の光沢度(JIS Z 8741, 20度鏡面光沢)が40~200であることを特徴とする黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni 系合金薄板。

20 【請求項6】 Ni: 27~33wt.%, Co: 3~8wt.%を含有するFe-Ni-Co系合金であって、不純物としてのSn含有量を0.10wt.%以下とし、かつ、その合金帯の板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含む黒化処理性に優れたカラー受像管の製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面の光沢度(JIS Z 8741, 20度鏡面光沢)が40~200であることを特徴とする黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni-Co系合金薄板。

30 【発明の詳細な説明】
【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、黒化処理性に優れたFe-Ni 系合金およびFe-Ni-Co系合金に係り、カラー受像管に使用される好ましいシャドウマスク用合金薄板またはアパーチャグリル用合金薄板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、カラーテレビの高品位化に伴い、色ずれの問題に対処できるカラー受像管用合金として、30~45wt.%のNiを含有するFe-Ni 系合金が使用されている。このFe-Ni 系合金は、シャドウマスク用材料またはアパーチャグリル用材料として従来から使用されてきた低炭素鋼に比べ、熱膨張率が著しく小さい。従って、Fe-Ni 系合金によって黒化処理性に優れたカラー受像管を作れば、シャドウマスクが電子ビームにより加熱されても、シャドウマスクの熱膨張による色ずれの問題は生じ難い。また、Fe-Ni 系合金によってアパーチャグリルを作った場合でも、電子ビームによる加熱に起因した熱膨張によるアパーチャグリルの素線の張力低下がなく、実用上より優れた性能が付与されることにな

50

る。

【0003】上記したカラー受像管用合金薄板は、通常、下記工程によって製造される。即ち連続鋳造法または造塊法によって、それぞれCCスラブ、合金塊を調製し、熱間圧延および冷間圧延を施して、合金薄板を製造するものである。なお、合金塊については、分塊圧延または熱間鍛造を実施して熱間圧延に供する場合がある。

【0004】上述したように製造されたカラー受像管用合金薄板は、通常、下記工程によってシャドウマスクまたはアパーチャグリルに加工される。即ちシャドウマスク用合金薄板に、フォトエッチングによって、電子ビームの通過孔（以下、単に「孔」という）を形成し（以下、エッチングによって穿孔されたままのシャドウマスク用合金薄板を「フラットマスク」という）、次いで、フラットマスクに焼鈍を施し、さらに、焼鈍を施したフラットマスクを、ブラウン管の形状に合うように曲面形状にプレス成形し、引続きそれをシャドウマスクに組立て、その表面上に黒化処理を施す。また、アパーチャグリルの場合には、合金薄板にエッチング加工によって多数のスリットを形成し、その後スリット方向に張力を付与した状態でフレームに張り渡して溶接し、この張力を付与した状態のまま、その表面上に黒化処理を施す。

【0005】しかしながら、このような従来のFe-Ni系合金を使用する場合に、この合金は、従来の低炭素鋼のシャドウマスク材に比べて黒化処理性に劣るという大きな問題を有していた。即ち、この黒化処理性の問題は、特に黒化処理時に形成される酸化膜（以下、黒化膜と称す）の黒色度、色調のむら、および密着性が従来の低炭素鋼に比べて良くないことを意味する。このような黒化処理性の問題を解決するために、次の先行技術が知られている。

【0006】①特開昭60-194059号公報には、Fe-Ni系インバー合金に十分な黒色度を有し且つ緻密で密着性の良い黒化膜を形成させるようにした熱処理方法が提案されている。この方法は、水蒸気を適正量に制御し、且つ前段は酸化力の弱い雰囲気中で、また後段は酸化力の強い雰囲気中でそれぞれ処理するというものである（以下、「先行技術①」という）。

【0007】②特開平3-199384号公報には、Fe-Ni系インバー合金の表面に緻密で均質で密着性の高い酸化膜を、適正な黒化処理条件（大気中400～800℃）に加え、この処理前の焼処理の条件、すなわち温度400～800℃、雰囲気中の露点0℃以上により得ようとするものである（以下、「先行技術②」という）。

【0008】③特開昭61-42838号公報には、Fe-Ni系インバー合金においてMnを0.8～10%添加し、黒化酸化膜をFe, Ni, Mn, Oからなるスピネル構造とすることにより熱輻射率を向上させるものである（以下、「先行技術③」という）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】先行技術1は、黒色度と密着性を向上させているが、黒化処理を特定雰囲気で行なうため、従来用いられている黒化処理炉が使用できず、工業上の実用性に乏しく、実際にこの技術では、素材の成分によって、黒色度が必ずしも均一にならず、優れた熱輻射率を均一に発揮することができない。

【0010】先行技術②は、緻密かつ均質で密着性の良好な黒化膜が形成可能であるが、この技術では、黒化処理前のアニールでの焼鈍条件（雰囲気、温度）を特定条件とする必要があり、工業上の実用性に乏しく、実際にこの技術でも黒色度が必ずしも均一とならず、優れた熱輻射率を均一に発揮することができない。

【0011】先行技術③は、成分的にMnを0.8～10%含有するため、黒化処理性は向上させているが、酸化し易いMnを多量に含むため、シャドウマスク用素材の製造工程中の熱処理で強固な酸化膜が形成され、エッチング性が劣化するという問題を有している。また、Mnは固溶強化元素であり、この元素を多量に含むことにより、強度が上昇し、プレス成形性が劣化するという問題も有していた。

【0012】更には、最近のブラウン管メーカーでの生産性向上、コスト低減の要望から、黒化処理の低温化、短時間化といった傾向もみられる。斯かる要望に対し、例えば前記先行技術①では500～700℃で10分以上の処理に加え、550～750℃で10分以上の処理を施すというものであり、又先行技術②では、450℃で180min、550℃で100min、600℃×60minという処理を施すものであって、先行技術③では、620℃で30minという処理を施すものであり、基本的には500℃以上でも10min以上、450℃では180minと、長時間の処理をせざるを得ないのが現状であった。

【0013】実際、ブラウン管メーカーでの黒化処理も、前記した処理条件よりも低温化、短時間化を指向しているものの、このような処理条件では所要の黒化処理性、すなわち、所要の黒化膜の黒色度、色調のむら、および密着性が得られなくなるといった問題も有していた。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記したような実情に鑑み、検討を重ねて創案されたものであって、黒化処理性が優れ、所要の性能を有する黒化膜を従来よりも短時間で形成可能な、カラー受像管用合金を提供することに成功したものである。なお、所要の黒化膜の性能とは優れた黒色度、むらがなく、優れた密着性、高い熱輻射能を有することを意味し、本発明の要旨は以下の如くである。

【0015】(1) Ni: 30～45wt.%を含有するFe-Ni系合金、若しくはNi: 27～33wt.%およびCo: 3～8wt.%を含有するFe-Ni-Co系合金であって、不純物としてのSnを0.10wt.%以下とし、かつその合金帯における板厚はフラ

ットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含むシャドウマスクの製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面粗度における、中心線平均粗さ (Ra) が、0.3 ~ 0.9 μm 、断面曲線凹凸の平均間隔 (Sm) が、40 ~ 240 μm 、粗さ曲線の高さ方向における片寄り指標であるスキューネス (Rsk) が、-0.5 ~ +1.3

粗さ曲線の中心線谷深さ (Rv) が 0.7 ~ 3.0 μm であることを特徴とする黒化処理性に優れたカラー受像管用 Fe-Ni 系もしくは Fe-Ni-Co 系合金薄板。

【0016】なお、上記における Ra, Rsk, Sm, *

$$Rsk = \frac{1}{Rq^3} \int_{-\infty}^{\infty} Z^3 P(z) dz$$

$$\text{ここで, } Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L f(x)^2 dx}$$

また $\int_{-\infty}^{\infty} Z^3 P(z) dz$ は振幅分布曲線の 3 次モーメントを示す。

【0020】Sm とは、基準長さ内における表面粗さを示す断面曲線の凹凸の間隔の平均値である。

【0021】

【数3】

$$Sm = \frac{Sm1 + Sm2 + \dots + Smn}{n}$$

【0022】Rv とは、平均線に対しての粗さ曲線の谷の深さを示すものである。

【0023】(2) Ni : 30 ~ 45wt. % を含有する Fe-Ni 系合金、若しくは Ni : 27 ~ 33wt. % および Co : 3 ~ 8wt. % を含有する Fe-Ni-Co 系合金であって、不純物としての Sn を 0.10wt. % 以下とし、かつその合金帯の板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含むシャドウマスクの製造に供する該フラットマスクまたはア

$$Rkr = \frac{1}{Rq^4} \int_{-\infty}^{\infty} Z^4 P(z) dz$$

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L f(x)^2 dx}$$

$\int_{-\infty}^{\infty} Z^4 P(z) dz$ は振幅分布曲線の 4 次モーメントを示す。

【0026】(3) Ni : 30 ~ 45wt. % を含有する Fe-Ni 系合金、若しくは Ni : 27 ~ 33wt. % および Co : 3 ~ 8wt. % を含有する Fe-Ni-Co 系合金であって、不純物としての Sn を 0.10wt. % 以下とし、かつ、その合金帯の板厚はフラットマスクをプレス成形し、次に黒化処理する工程を含むシャドウマスクの製造に供する該フラットマスクまたはアパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャ

* Rv は以下の如くである。Ra とは中心線平均粗さであり、下記の式に示される。

【0017】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

ただし L : 測定長さ、f(x) : 粗さ曲線

【0018】Rsk とは、平均線に対しての粗さ曲線の高さ方向の片寄り (スキューネス) の度合いを示すものであり、下記の数式により表わされる。

【0019】

【数2】

※アパーチャグリルを黒化処理する工程を含むアパーチャグリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面粗度における、中心平均粗さ (Ra) が 0.3 ~ 0.9 μm 、断面曲線凹凸の平均間隔 (Sm) が 40 ~ 240 μm 、粗さ曲線の高さ方向におけるとがりの指標であるクルトシス (Rkr) が 2.0 ~ 8.0、粗さ曲線の中心線谷深さ (Rv) が 0.7 ~ 3.0 μm であることを特徴とする黒化処理性に優れたカラー受像管用 Fe-Ni 系もしくは Fe-Ni-Co 系合金薄板。

【0024】Rkr とは、平均線に対しての粗さ曲線の上下のとがりの程度を示す値であって、下記の数4により表わされる。

【0025】

【数4】

★グリルの製造に供する該アパーチャグリルと実質上同等であり、その表面の光沢度 (JIS Z8741, 20度鏡面光沢) が 40 ~ 200 であることを特徴とするカラー受像管用 Fe-Ni 系もしくは Fe-Ni-Co 系合金薄板。

【0027】

【作用】上記したような本発明中の (1) について更に説明すると、本発明者等は、上述した観点から、黒化処

理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni系およびFe-Ni-Co系合金薄板を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。即ち、カラー受像管用合金薄板の表面粗度を所定範囲内に調整することにより、黒化処理性が優れ、所要の性能を有する黒化膜を従来よりも短時間で形成可能なカラー受像管用合金薄板を得ることができる。

【0028】詳述すると、従来よりも、より低温度化、短時間化を指向した黒化処理の条件においても、化学成分、表面粗度(Ra)、(Rsk)、(Sm)を所定の範囲内とすることにより黒化膜の黒色度を高め、かつ黒化膜のムラを抑制し、また(Rv)を所定の範囲とすることにより黒化膜の熱幅射率を高めることにより所要の性能を有する黒化膜の形成を可能とすることができる。

【0029】この発明は、上述した知見に基づいてなされたものであって、この発明のカラー受像管用Fe-Ni系およびFe-Ni-Co系合金薄板の成分および表面粗度を上述した範囲内に限定した理由を述べると以下の如くである。なお以下の本発明における黒化処理条件とは従来よりも、より低温度化、短時間化を指向した黒化処理条件を意味する。

【0030】本発明は、カラー受像管用の低熱膨張合金薄板を対象としているが、所定の画面品質を確保するために要求される、平均熱膨張係数の上限値は $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、前記熱膨張係数は、前記合金薄板のニッケル含有量に依存する。そして、上述した平均熱膨張係数の条件を満たすニッケル含有量の範囲は、Fe-Ni系合金にあつては30~45wt. %の範囲内であり、従つて、ニッケル含有量を30~45wt. %の範囲内に限定すべきである。なお、このようなNi含有量の範囲内でも、平均熱膨張係数を低下させ得る好ましいNi量は35~37wt. %であり、更にはこの平均熱膨張係数をより低下させ得る更に好ましいNi量は35.5~36.5wt. %である。また、3.0wt. %未満のコバルトの含有は影響を与えない。またFe-Ni-Co系合金においては、ニッケル含有量を27~33wt. %、コバルト含有量を3~8wt. %にすることにより熱膨張特性は更に優れたものとなる。

【0031】本発明で目的とする黒化処理性の向上は、下記Sn含有量、(Ra)、(Rsk)、(Sm)の適正化によって達成される。Snは本合金においては、溶製時の鉄源としてのスクラップから不可避免的に混入する不純物元素であり、黒化膜の生成を抑制するため、本発明においては有害な元素である。Sn含有量が0.10wt. %を超えると、本発明で意図する黒化処理性が得られないため、Sn含有量を0.10wt. %以下とした。(Ra)は、 $0.3 \mu\text{m}$ 未満であると、黒化膜の黒色度が劣化し、一方 $0.9 \mu\text{m}$ を超えると黒化膜のムラ発生が著しくなる。従つてムラがなく、しかも優れた黒色度を有する黒化膜が得られる(Ra)の範囲を $0.3 \sim 0.9 \mu\text{m}$ と定めた。

【0032】(Rsk)は0.5未満であると黒化膜の黒色度が劣化し、一方+1.3を超えると黒化膜のムラ発生が

著しくなる。よつて、ムラがなく優れた黒色度を有する黒化膜が得られる(Rsk)を $-0.5 \sim +1.3$ と定めた。

【0033】(Sm)は $40 \mu\text{m}$ 未満だと黒化膜のムラ発生が著しくなり、一方 $240 \mu\text{m}$ を超えると黒化膜の黒色度が劣化する。このことから、ムラがなく優れた黒色度を有する黒化膜が得られる(Sm)を $40 \sim 240 \mu\text{m}$ と定めた。

【0034】上記のように、Sn含有量、(Ra)、(Rsk)、および(Sm)の適正化により黒化膜の黒色度が優れものとなり、しかも黒化膜のムラ発生も抑制される、その仔細な理由については必ずしも明らかにできないが、上記のような表面粗度を有するフラットマスクまたはアパーチャグリルでは、合金薄板の表層近傍に黒色度の優れた黒化膜が形成し易くなるような、適正な歪が均一に付与されるためではないかと推定される。

【0035】(Rv)は、 $0.7 \mu\text{m}$ 未満、または $3.0 \mu\text{m}$ 超であると、黒化膜の熱幅射率が劣化する。従つて、優れた熱幅射率を有する黒化膜が得られる(Rv)を $0.7 \sim 3.0 \mu\text{m}$ と定めた。このような(Rv)の適正化による黒化膜の熱幅射率の向上は、表面状態が熱放散に対して、影響を有しており、特に(Rv)のパラメータで示される表面形態の差が熱放散に大きく関与しているためと考えられる。

【0036】なお、本発明においては、(Rv)の適正化に加えて、(Ra)、(Rsk)および(Sm)の適正化により黒化膜の黒色度を優れたものとし、かつ黒化膜のムラ発生を抑制していなければ、本発明で意図する高い熱幅射率を有する黒化膜は得られないのである。なお、表面粗度(Ra)、(Rsk)、(Rv)が上記した本発明範囲内にある場合には黒化膜の密着性は優れている。

【0037】上記のような表面粗さは本合金によるシャドウマスク素材またはアパーチャグリル素材を最終寸法に冷間圧延する際にダグロールを用いることにより容易に実現し得る。ダグロールは所定の表面粗度を有するロールであつて、これを用いて本合金によるカラー受像管用素材を圧延することによりその反転模様を適切な転写率によって圧印する。従来ダグロールによりシャドウマスク材料表面に凹凸を付与することは主としてレジスト密着性の向上、プレス前の焼鈍時の密着焼付き性を回避するために行なわれていたが、黒化処理性を向上するためにシャドウマスク材料またはアパーチャグリル材料の表面粗さ模様を適切に抑制することは実質上なかった。

【0038】なお、本発明によるカラー受像管用Fe-Ni系合金における不純物元素としては、たとえば、C: 0.010wt. %以下、Mn: 0.70wt. %以下、Cr: 3.0wt. %以下、O: 0.0050wt. %以下、S: 0.0050wt. %以下、P: 0.010wt. %以下、N: 0.0030wt. %以下、Al: 0.050wt. %以下、Si: 0.30wt. %以下、Ti: 0.10wt. %以下、H:

3.0ppm以下であることが好ましい。Colは3.0wt.%未満まで含有してよい。これらの不純物の上限はCoを除きFe-Ni-Co系合金においても同様である。

【0039】また、本発明の(2)について更に説明すると、本発明者等は、前述した観点から、黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni系およびFe-Ni-Co系合金薄板を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。即ち、カラー受像管用Fe-Ni系合金薄板の表面粗度を所定の範囲内に調整することにより、黒化処理性が優れ、所要の性能を有する黒化膜を従来よりも短時間で形成可能なカラー受像管用合金薄板を得ることができ

る。

【0040】詳述すると、従来よりも、より低温度化、短時間化を指向した黒化処理の条件においても、化学成分、表面粗度(Ra)、(Rkr)、(Sm)を所定の範囲内とすることにより黒化膜の黒色度を高め、かつ黒化膜のムラを抑制し、たま(Rv)を所定の範囲とすることによって、黒化膜の熱幅射率を高めることにより所要の性能を有する黒化膜の形成を可能とすることができる。本発明は斯かる知見に基づいてなされたものであって、本発明シャドウマスク用合金薄板の成分および表面粗度を上述範囲に限定した理由は以下の如くである。また本発明における黒化処理条件とは、従来よりも、より低温度化、短時間化を指向した黒化処理条件を意味する。

【0041】本発明はカラー受像管用の低熱膨張合金薄板を対象としているが、所要の画面品質を確保するために要求される。平均熱膨張係数の上限値は、 5.0×10^{-6} /°Cである。前記熱膨張係数は、前記合金薄板のニッケル含有量に依存する。そして、上述した平均熱膨張係数の条件を満たすニッケル含有量の範囲は、Fe-Ni合金においては30~45wt.%の範囲内である。従って、ニッケル含有量は、30~45wt.%の範囲内に限定すべきである。なお、このようなNi含有量の範囲内でも、平均熱膨張係数を低下させ得る好ましいNi量は35~37wt.%であり、更にはこの平均熱膨張係数をより低下させ得る更に好ましいNi量は35.5~36.5wt.%である。また、3.0wt.%未満のコバルトを含有する場合も同様である。Fe-Ni-Co系合金においてはNi:27~33wt.%, Co:3~8wt.%とすることにより、さらに優れた熱膨張特性が得られる。

【0042】つぎに、本発明で意図する黒化処理性の向上は、下記のようなSn含有量および表面粗度の適正化により達成される。Snは本合金においては、溶製時の鉄源としてのスクラップから不可避免的に混入する不純物元素であり、黒化膜の生成を抑制するため、本発明においては有害な元素である。Sn含有量が0.10wt.%を超えると、本発明で意図する黒化処理性が得られないため、Sn含有量を0.10wt.%以下とした。前記した(Ra)は、0.3μm未満であると、黒化膜の黒色度が劣化し、一方、0.9μmを超えると、黒化膜のムラ発生が著しくなる。以上

よりムラがなく、優れた黒色度を有する黒化膜が得られる(Ra)の範囲を0.3~0.9μmと定めた。

【0043】また、上記(Rkr)は、2.0未満であると、黒化膜の黒色度が劣化し、一方、8.0を超えると、黒化膜のムラ発生が著しくなる。よって、ムラがなく優れた黒色度を有する黒化膜が得られる(Rkr)を2.0~8.0と定めた。

【0044】さらに、(Sm)は、40μm未満だと黒化膜のムラ発生が著しくなり、一方、240μmを超えると黒化膜の黒色度が劣化する。このことから、ムラがなく優れた黒色度を有する黒化膜が得られる(Sm)を40~240μmと定めた。

【0045】上記の如く、(Ra)、(Rkr)および(Sm)の適正化によって黒化膜の黒色度が優れたものとなり、また黒化膜のムラ発生も抑制される理由は必ずしも明らかでないが、このような表面粗度を有するフラットマスクまたはアパーチャグリルでは合金薄板表面近傍に、黒色度の優れた黒化膜が形成し易くするような、適正な歪みが均一に付与されるためと推察される。

【0046】(Rv)は、0.7μm未満、または3.0μm超であると、黒化膜の熱幅射率が劣化する。従って、優れた熱幅射率を有する黒化膜が得られる。(Rv)を0.7~3.0μmと定めた。このような(Rv)の適正化による黒化膜の熱幅射率の向上は、表面形状が熱放散に対して影響を持っており、特に(Rv)のパラメータで示される表面形状の差が熱放散に大きく関与しているための考えられる。

【0047】なお、本発明においては、(Rv)の適正化に加えて、(Ra)、(Rkr)、および(Sm)の適正化により黒化膜の黒色度を優れたものとし、かつ黒化膜のムラ発生を抑制していなければ、本発明で意図する高い熱幅射率を有する黒化膜は得られないのである。なお、表面粗度(Ra)、(Rkr)、(Rv)が上記した本発明範囲内にある場合には黒化膜の密着性は優れている。

【0048】上記のような表面粗さは本合金によるシャドウマスク素材またはアパーチャグリル素材を最終寸法に冷間圧延する際のダルロールを用いて冷間圧延することにより容易に実現され得る。ダルロールは所定の表面粗度を表面に有するロールであり、これを用いて本合金によるカラー受像管用素材を圧延することにより、その反転模様を適切な転写率にて圧印するものである。従来、ダル圧延によりシャドウマスク材料表面に凹凸を付与することは主としてレジスト密着性の向上、プレス前の焼鈍時の密着焼付き性を回避するために行なわれていたが、黒化処理性を向上するためにシャドウマスク材料またはアパーチャグリル材料の表面粗さ模様が適切に制御することは実質上なかった。

【0049】なお、本発明によるカラー受像管用Fe-Ni系合金における不純物元素としてはたとえば、C:0.01

0wt.%以下、Mn:0.70wt.%以下、Cr:3.0wt.%以下、O:0.0050wt.%以下、S:0.0050wt.%以下、P:0.010wt.%以下、N:0.0030wt.%以下、Al:0.050wt.%以下、Si:0.30wt.%以下、Ti:0.10wt.%以下、H:3.0ppm以下であることが好ましい。またCoは3.0wt.%までの含有しても特性に影響を与えない。またFe-Ni-Co系合金においても、Coを除き同様である。

【0050】さらに本発明中の(3)について更に説明すると、本発明者等は、既述した観点から、黒化処理性に優れたカラー受像管用Fe-Ni系およびFe-Ni-Co系合金薄板を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、次の知見を得た。即ち、これらのカラー受像管用合金薄板の光沢度を所定の範囲内に調整することにより黒化処理性が優れ、所要の性能を有する黒化膜を従来よりも短時間で形成可能なカラー受像管用合金を得ることができる。

【0051】詳述すると、従来よりも、より低温度化、短時間化を指向した黒化処理の条件においても、化学成分および合金板表面の光沢を所定の範囲内とすることにより、黒化膜の黒色度を高め、かつ黒化膜のムラを抑制し、更には黒化膜の熱輻射率を高めることにより所要の性能を有する黒化膜の形成を可能とすることができる。

【0052】この発明は、上述した知見に基づいてなされたものであって、この発明のカラー受像管用Fe-Ni系およびFe-Ni-Co系合金薄板の成分および光沢度を上述した範囲内に限定した理由を述べると以下の如くである。なお本発明における黒化処理条件とは、従来よりも、より低温度化、短時間化を指向した黒化処理条件を意味する。

【0053】また、本発明はカラー受像管用のインバー合金薄板を対象としているが、所要の画面品質を確保するために要求される、平均熱膨張係数の上限値は、 $5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。前記熱膨張係数は、前記合金薄板のニッケル含有量に依存する。そして、上述した平均熱膨張係数の条件を満たすニッケル含有量の範囲は、Fe-Ni系合金にあっては30~45wt.%の範囲内である。従って、ニッケル含有量は、30~45wt.%の範囲内に限定すべきである。なお、このようなNi含有量の範囲内でも、平均熱膨張係数を低下せうる好ましいNi量は35~37wt.%であり、更にはこの平均熱膨張係数をより低下せうる更に好ましいNi量は35.5~36.5wt.%である。また、3.0wt.%未満のコバルトを含有する場合も同様である。Fe-Ni-Co系合金においては、コバルトを3~8wt.%、ニッケルを27~33wt.%の範囲にすることにより平均熱膨張平均係数はさらに低くなる。

【0054】本発明において目的とする黒化処理性の向上は、Sn含有量を0.10wt.%以下とし、かつ光沢度を40~200の範囲内に適正化によって達成される。つまり、Snは本合金においては、溶製時の鉄源としてのスクラップから不可避免的に混入する不純物元素であり、黒化膜の生成を抑制するため、本発明においては有害な元素であ

る。Sn含有量が0.10wt.%を超えると、本発明で意図する黒化処理性が得られないため、Sn含有量を0.10wt.%以下とした。また光沢度が200を超えると、黒化膜の黒色度が劣化し、かつ熱輻射率も劣化する。すなわち、光沢度が200以下であれば、黒化膜の黒色度および熱輻射率を優れたレベルとすることができる。一方、光沢度が40未満の場合では、黒化膜のムラが著しくなる。更には光沢度が40以上の場合、黒化膜のムラはない。また光沢度が本発明の規定範囲内であれば優れた黒化膜の密着性も得られる。これらの関係から黒化膜のムラ発生がなく、黒色度および熱輻射率を優れたレベルとするための光沢度の範囲として、40~200を定めた。

【0055】上記の如く、光沢度の適正化により、黒化膜の黒色度が優れたものとなり、かつ黒化膜のムラ発生も抑制される理由は良くわかっていないが、このような光沢度を有するフラットマスクまたはアパーチャグリルでは、合金薄板表面近傍に、黒色度の優れた黒化膜が形成し易くなるような、適正な歪が均一に付与されるためではないかと推察される。

【0056】また、黒化膜の熱輻射率の向上は、表面形態が熱放散に対して影響を持っており、特に光沢度で示される表面形態の差が熱放散に対して大きく関与しているためと考えられる。

【0057】上記したような表面の光沢度は本合金によるシャドウマスク素材またはアパーチャグリル素材を最終寸法に冷間圧延する際にダルロールを用いて冷間圧延することにより容易に実現され得る。ダルロールは所定の表面光沢度を有するロールであり、これを用いて本合金シャドウマスク素材を圧延することにより、その反転模様を適切な転写率にて圧印するものである。従来、ダル圧延によりシャドウマスク材料表面に凹凸を付与することは主としてレジスト密着性の向上、プレス前の焼鈍時の密着焼付き性を回避するために行なわれていたが、黒化処理性を向上するためにシャドウマスク材料またはアパーチャグリル材料の表面の光沢度を適切に制御することは実質上なかった。

【0058】なお、本発明によるカラー受像管用Fe-Ni系合金における不純物元素としては、たとえば、C:0.010wt.%以下、Mn:0.70wt.%以下、Cr:3.0wt.%以下、O:0.0050wt.%以下、S:0.0050wt.%以下、P:0.010wt.%以下、N:0.0030wt.%以下、Al:0.050wt.%以下、Si:0.30wt.%以下、Ti:0.10wt.%以下、H:3.0ppm以下の範囲内であることが好ましい。Coは3.0wt.%未満まで含有しても特性に影響を与えない。これは、Fe-Ni-Co系合金においてもCoを除いて同様である。

【0059】

【実施例】具体的な実施例について本発明(1)によるものの説明をすると、取鍋精錬によって表1に示するような化学成分を有する合金A~D、F~Hの鋼塊を造塊法で、また合金EについてはCCスラブを連続鋳造法で

それぞれ調整した。
【0060】

*【表1】

*

(H以外はwt%)

合 号	Ni	H (ppm)	Mn	Al	Si	Cr	Ti	O	N	B	P	S	Sn
A	35.7	0.4	0.25	0.008	0.002	0.01	<0.01	0.0019	0.0008	0.0001	0.001	0.0003	0.003
B	35.9	0.8	0.34	0.021	0.02	0.04	0.01	0.0013	0.0013	0.00005	0.002	0.0011	0.005
C	36.1	0.8	0.33	0.010	0.03	0.03	0.01	0.0016	0.0010	0.0001	0.001	0.0009	0.035
D	36.1	1.8	0.25	0.011	0.04	0.01	<0.01	0.0015	0.0009	0.0001	0.002	0.0007	0.120
E	36.2	0.7	0.40	0.010	0.02	1.50	<0.01	0.0012	0.0014	0.0002	0.005	0.0014	0.010
F	32.0	1.2	0.50	0.012	0.01	0.01	<0.01	0.0012	0.0010	0.0001	0.001	0.0008	0.071
G	32.2	0.9	0.18	0.007	0.01	0.04	0.02	0.0021	0.0017	0.0001	0.004	0.0018	0.085
H	31.8	0.4	0.60	0.008	0.15	0.02	<0.01	0.0028	0.0015	0.0001	0.004	0.0012	0.094

合 号	Mo	W	Nb	V	Cu	C	Co
A	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0016	—
B	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.0035	0.001
C	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04	0.0032	0.03
D	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0011	0.002
E	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.10	0.0030	0.7
F	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	0.0082	5.3
G	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.0015	4.6
H	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.20	0.0018	5.3

【0061】これらの鋼塊またはCCスラブを手入れ 20※金薄板 No.1 ~19を得た。
後、分塊圧延、表面疵取り、熱間圧延、疵取りして得ら 【0062】
れた熱延コイルを用いて、以降、冷延—焼鈍—仕上げ冷 【表2】
延を行ない表2 に示す表面粗度を有する板厚0.15mmの合※

合金 符号	材 料 No.	表 面 粗 度				密着 性 1)の	黒色 化 度 2)の	射熱 率 3)の	状ム ラ 発 生 4)の
		Ra (μm)	Sm (μm)	Rsk	Rv (μm)				
C	1	1.05	79	+0.6	1.2	○	○	0.52	×
	2	0.24	100	+0.5	1.6	○	△	0.46	○
	3	0.42	250	+0.6	1.6	○	△	0.42	○
B	4	0.38	38	0.0	2.9	○	○	0.50	×
	5	0.57	147	+1.4	1.5	○	○	0.49	×
A	6	0.72	120	-0.6	1.0	○	△	0.42	○
	7	0.66	110	+1.1	3.1	○	○	0.37	○
	8	0.67	107	+1.2	0.6	○	○	0.36	○
D	9	0.50	123	+0.9	1.8	△	△	0.40	△
A	10	0.43	125	+1.1	1.5	◎	◎	0.60	◎
B	11	0.63	132	+1.0	1.7	◎	◎	0.57	◎
	12	0.74	162	+1.2	2.4	◎	◎	0.63	◎
C	13	0.58	104	+0.8	1.6	◎	◎	0.61	◎
	14	0.32	72	+0.3	1.0	◎	◎	0.59	◎
A	15	0.63	130	+1.0	1.4	◎	◎	0.61	◎
E	16	0.60	129	+1.1	1.3	◎	◎	0.61	◎
F	17	0.63	125	0.0	1.4	◎	◎	0.62	◎
G	18	0.61	130	+1.0	1.2	◎	◎	0.62	◎
H	19	0.62	127	+1.1	1.4	◎	◎	0.61	◎

- 1) 評価基準: ◎極めて良好、○良好、△やや悪い、×悪い
 2) 評価基準: ◎極めて良好、○良好、△やや悪い、×悪い
 3) 黒体を1.0とした時の値
 4) 評価基準: ◎ムラなし、○ムラほとんどなし、△ムラややあり、×ムラあり

【0063】上記のようにして得られた各合金薄板をエッチングによりフラットマスクにした後マスクを810℃にてアニールし、プレス成形の後、550℃×8minの条件にて黒化処理を行った。黒化膜の密着性、膜厚、ムラ発生状況および熱輻射率も表1に併せて示す。黒化膜の密着性は黒化膜の上にテープをはり180°密着曲げをしてからテープを剥がし、テープ上への黒化膜の付着状況により評価した。

【0064】前記した表2に示した結果から明らかなように、本発明範囲内の表面粗度を有している材料No.10～19の各材は黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況、および熱輻射率は何れも本発明で意図する優れたレベルを示している。

【0065】これに対して、材料No.1、No.4、No.5の各材はそれぞれ、(Ra)が本発明規定の上限を超えるもの、(Sm)が本発明規定の下限未満のもの、(Rsk)が本発明規定の上限を超えるものであり、黒化膜のムラ発生状況は本発明例に比べて劣っている。また、材料No.2、No.3、No.6の各材はそれぞれ、(Ra)が本発明規定の下限未満のもの、(Sm)が本発明規定の上限を超えるもの、(Rsk)が本発明規定の下限未満のものであり、黒化膜の黒色度が本発明例に比べて劣っている。ま*50

*た、材料No.9はSn含有量が本発明規定の上限を超えるものであり、黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況は本発明に比べて劣り、熱輻射率も本発明例に比べて低く、本発明で意図する黒化処理性が得られていない。

【0066】更に、合金材料No.7、No.8の各材は、それぞれ(Rv)が本発明規定の上限を超えるもの、下限未満のものであり何れの材料も熱輻射率は、本発明例に比べて劣っている。

【0067】上記したところから明らかなように、本発明の範囲内の化学成分、表面粗度とすることにより、黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況および熱輻射率が、ともに優れたレベルを有するカラー受像管用Fe-Ni系およびFe-Ni-Co系合金薄板が得られることは明かである。

【0068】また、本発明(2)を具体的実施例によって更に詳細を説明すると、本発明者等は取鍋精錬によって次の表3に示すような化学成分を有する各合金A～E、G～Hの鋼塊を造塊法で、また合金FについてはCスラブを連続 casting 法でそれぞれ調整した。

【0069】

【表3】

合金 符号	NI	H (ppm)	Mn	Al	Si	Cr	Ti	O	N	B	Sn
A	35.9	0.8	0.34	0.021	0.02	0.04	0.01	0.0013	0.0013	0.00005	0.005
B	35.7	0.4	0.26	0.008	0.002	0.01	<0.01	0.0019	0.0008	0.0001	0.003
C	36.4	1.0	0.04	0.010	0.06	0.02	0.02	0.0025	0.0015	0.0001	0.052
D	36.2	1.8	0.25	0.011	0.04	0.01	<0.01	0.0015	0.0009	0.0001	0.120
E	32.0	1.2	0.50	0.012	0.01	0.01	<0.01	0.0012	0.0010	0.0001	0.071
F	36.2	0.7	0.40	0.010	0.02	1.50	<0.01	0.0012	0.0011	0.0002	0.010
G	32.2	0.9	0.18	0.007	0.01	0.04	0.02	0.0021	0.0017	0.0001	0.085
H	31.8	0.9	0.60	0.008	0.15	0.02	<0.01	0.0028	0.0015	0.0001	0.094

合金 符号	P	S	Mo	W	Nb	V	Cu	C	Co
A	0.002	0.0011	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.0035	0.001
B	0.001	0.0003	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0016	—
C	0.004	0.0018	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0047	0.01
D	0.002	0.0007	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0011	0.002
E	0.001	0.0008	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	0.0082	5.3
F	0.005	0.0014	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.10	0.0030	0.7
G	0.008	0.0018	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.0015	4.2
H	0.004	0.0012	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.30	0.0019	5.8

【0070】上記のような各鋼塊（合金A～E，G～H）は手入れ後、分塊圧延してスラブとし、一方CCスラブ（合金F）は分塊圧延を経ること無く、以降合金A～Hの各々のスラブは、表面疵取り、熱間圧延、疵取りして得られた熱延コイルを用いて、以降、冷延焼鈍一仕＊

* 上げ冷延を行ない表4に示す表面粗度を有する板厚0.20mmの合金薄板 No.1 ~19を得た。

20 【0071】
【表4】

合金 符号	材料 No.	表 面 粗 度				黒化膜の 密着性 ¹⁾	黒化膜の 黒色度 ²⁾	熱輻射 率 ³⁾	黒化膜の ⁴⁾ ムラ発生 状況
		Ra (μm)	Sm (μm)	Rkr	Rv (μm)				
B	1	1.02	73	5.2	1.6	○	○	0.51	△
	2	0.24	108	5.0	1.5	○	△	0.44	○
A	3	0.51	256	4.4	1.9	○	△	0.42	○
	4	0.43	39	3.9	2.1	○	○	0.50	×
	5	0.55	123	8.3	1.7	○	○	0.51	×
C	6	0.68	132	1.7	1.2	○	△	0.40	○
	7	0.54	155	4.7	3.1	○	○	0.35	○
	8	0.55	100	3.9	0.6	○	○	0.36	○
D	9	0.52	132	4.0	1.6	△	△	0.41	△
A	10	0.80	200	6.8	2.5	◎	◎	0.64	◎
B	11	0.60	134	5.5	1.4	◎	◎	0.60	◎
	12	0.75	140	5.2	1.8	◎	◎	0.62	◎
C	13	0.56	85	6.5	2.0	◎	◎	0.61	◎
	14	0.32	72	3.1	1.0	◎	◎	0.60	◎
A	15	0.60	123	5.0	1.4	◎	◎	0.61	◎
E	16	0.61	131	5.2	1.7	◎	◎	0.62	◎
F	17	0.60	127	5.2	1.4	◎	◎	0.62	◎
G	18	0.62	131	5.6	1.3	◎	◎	0.62	◎
H	19	0.62	135	5.4	1.6	◎	◎	0.63	◎

- 1) 評価基準: ◎極めて良好、○良好、△やや悪い、×悪い
2) " : ◎ "、○ "、△ "、× "
3) 黒体を1.0とした時の値
4) 評価基準: ◎ムラなし、○ムラほとんどなし、△ムラややあり、×ムラあり

【0072】また上記したような各合金薄板をエッチングによりフラットマスクとした後、マスクを810℃にてアニールし、プレス成形ののち、550℃×8minの条件にて黒化処理を行なった。また、形成された黒化膜の密着性、膜厚、ムラ発生状況および熱輻射率も表4に合わせ示す。黒化膜の密着性は、黒化膜の上にテープを貼り、180°密着曲げをしてからテープを剥がし、テープ上への黒化膜の付着状況により評価した。このようにし※50

※て得られた黒化膜の性状ないし評価結果は前記表4 において併せて示す如くである。

【0073】表4に示した結果から明らかなように、本発明範囲内の表面粗度を有している材料 No. 10～19の各材は黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況、および熱輻射率はいずれも本発明で目的とする優れたレベルを示している。

【0074】これに対して、材料 No.1、No.4、No.

5の各材はそれぞれ、(Ra)が本発明規定の上限を超えるもの、(Sm)が本発明規定の下限未満のもの、(Rkr)が本発明規定の上限を超えるものであり、黒化膜のムラ発生状況は本発明例に比べて劣っている。また材料No. 9はSn含有量が本発明規定の上限を超えるものであり、黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況は本発明例に比べて劣り、熱輻射率も本発明例に比べて低く、本発明で意図する黒化処理性が得られていない。

【0075】また、材料No.2、No.3、No.6の各材はそれぞれ、(Ra)が本発明規定の下限未満のもの、(Sm)が本発明規定の上限を超えるもの、(Rkr)が本発明規定の下限未満のものであり、黒化膜の黒色度が本発明例に比べて劣っている。

【0076】更に、材料No.7、No.8の各材は、それぞれ(Rv)が本発明規定の上限を超えるもの、下限未満*

*のものであり、いずれの材料も熱輻射率は、本発明例に比べて劣っている。

【0077】上記したところから明かなように、本発明の範囲内の化学成分、表面粗度とすることにより、黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況および熱輻射率、ともに優れたレベルを有するカラー受像管用Fe-NiおよびFe-Ni-Co合金薄板が得られることが理解される。

【0078】さらに本発明(3)によるものの具体的な実施例について更に詳しく説明すると、本発明者等は取鍋精錬によって、次の表5に示すような化学成分を有する各合金A~E、G~Hの鋼塊を造塊法で、また合金FについてはCCスラブを連続鋳造法でそれぞれ調整した。

【0079】

【表5】

(H以外はwt%)

合金No.	Ni	H(ppm)	Mn	Al	Si	Cr	Ti	O	N	Sn
A	35.7	0.4	0.26	0.008	0.002	0.01	<0.01	0.0019	0.0008	0.003
B	36.4	1.0	0.04	0.010	0.06	0.02	0.02	0.0025	0.0015	0.052
C	36.1	0.8	0.33	0.010	0.03	0.03	0.01	0.0016	0.0010	0.035
D	36.2	1.8	0.25	0.011	0.04	0.01	<0.01	0.0015	0.0009	0.120
E	32.0	1.2	0.50	0.012	0.01	0.01	<0.01	0.0012	0.0010	0.071
F	36.2	0.7	0.40	0.010	0.02	1.50	<0.01	0.0012	0.0014	0.010
G	32.2	0.9	0.18	0.007	0.01	0.04	<0.02	0.0021	0.0017	0.085
H	31.8	0.4	0.60	0.008	0.15	0.02	<0.01	0.0028	0.0015	0.094

合金No.	B	P	S	Mo	W	Nb	V	Cu	C	Co
A	0.0001	0.001	0.0003	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0016	—
B	0.0001	0.004	0.0018	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0047	0.01
C	0.0001	0.001	0.0009	0.03	0.02	0.01	0.02	0.04	0.0032	0.03
D	0.0001	0.002	0.0007	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.0011	0.002
E	0.0001	0.001	0.0008	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.21	0.0082	5.3
F	0.0002	0.005	0.0014	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.10	0.0030	0.7
G	0.0001	0.008	0.0018	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.0015	4.2
H	0.0001	0.004	0.0012	0.03	0.02	<0.01	<0.01	0.30	0.0019	5.8

【0080】これらの各鋼塊(合金A~E、G~H)を手入れ後、分塊圧延してスラブとし、一方CCスラブ(合金F)は分塊圧延を経ることなく、以降合金A~Hの各々のスラブは、表面疵取り、熱間圧延、疵取りして得られた熱延コイルを用いて、以降、冷延焼鈍一仕上げ冷延、歪取り焼鈍を行ない、次の表6に示す表面光沢度※

※を有する板厚0.10mmの合金薄板No.1~13得た。またこれらのものをエッチングによりフラットマスクにした後、マスクを810℃にてアニールし、プレス成形ののち、550℃×8minの条件にて黒化処理を行なった。

【0081】

【表6】

合金 符号	材料No.	光沢度 (JIS Z8741による、 20度鏡面光沢度)	黒化膜の 密着性 1)	黒化膜の 黒色度 2)	熱輻射 率 3)	黒化膜の ムラ発生 状況 4)
A	1	38	○	○	0.58	×
B	2	210	○	×	0.42	○
D	3	62	△	△	0.39	△
A	4	150	◎	◎	0.64	◎
C	5	123	◎	◎	0.62	◎
	6	75	◎	◎	0.61	◎
B	7	142	◎	◎	0.64	◎
	8	108	◎	◎	0.60	◎
D	9	150	◎	◎	0.63	◎
E	10	142	◎	◎	0.63	◎
F	11	112	◎	◎	0.61	◎
G	12	140	◎	◎	0.61	◎
H	13	135	◎	◎	0.64	◎

- 1) 評価基準: ◎極めて良好、○良好、△やや悪い、×悪い
 2) 評価基準: ◎極めて良好、○良好、△やや悪い、×悪い
 3) 黒体を1.0とした時の値
 4) 評価基準: ◎ムラなし、○ムラほとんどなし、△ムラややあり、×ムラあり

【0082】さらにこれらのものについての黒化膜の密着性、膜厚、ムラ発生状況および熱輻射率も上記表6に併せて示す。黒化膜の密着性は、黒化膜の上にテープをはり、180°密着曲げをしてからテープを剥がし、テープ上への黒化膜の付着状況により評価した。

【0083】上記表6に示した結果から明らかなように、本発明範囲内の光沢度を有している材料 No.4~13の各材は黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況、および熱輻射率は、いずれも本発明で意図する優れたレベルを示している。

【0084】これに対して、材料 No.1 は光沢度が本発明規定の下限未満のものであり、黒化膜のムラ発生が著しい。また材料 No.2 は光沢度が本発明規定の上限を超えるものであり、黒化膜の黒色度が本発明例に比べて劣っており、かつ熱輻射率も本発明例に比べて劣っている。また材料No. 3 はSn含有量が本発明規定の上限を超えるものであり、黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状*

* 況は本発明例に比べて劣り、熱輻射率も本発明例に比べて低く、本発明で意図する黒化処理性が得られていない。

【0085】上記したところから明らかなように、本発明の範囲内の化学成分、光沢度とすることにより、黒化膜の密着性、黒色度、ムラ発生状況および熱輻射率とともに優れたレベルを有するカラー受像管用Fe-Ni系およびFe-Ni-Co系合金薄板が得られることがわかる。

【0086】

【発明の効果】以上詳述したような、本発明によれば、黒化処理性が優れ、優れた黒色度を得しめると共に、むらがなく、卓越した密着性、高い熱輻射率を有する黒化膜を従来よりも比較的低温でかつ短時間で形成可能なカラー受像管用合金薄板を提供することができるものであるから、工業的に有利な効果がもたらされ、その効果の大きい発明である。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 誠
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
 本鋼管株式会社内

(72)発明者 若狭 浩
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
 本鋼管株式会社内